



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C07C 227/08, 231/12, 229/12, 233/36, 69/003, C11D 1/94		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/19313 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. September 1994 (01.09.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00392 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Februar 1994 (11.02.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 05 083.2 19. Februar 1993 (19.02.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PI, Raphael [ES/ES]; Roger de Flor, 10, 8^a-2^a, E-08400 Granollers (ES). BIGORRA- LOSAS, Joaquim [ES/ES]; Calassanc Duran, 41, Esc. E 4^a-1^a, E-08202 Sadabell (ES). PONSATI-OBIOLS, Oriol [ES/ES]; Dos de Mayo, 260 4^a-1^a, E-08025 Barcelona (ES). SCHMID, Karl [DE/DE]; Stifterstrasse 10, D-40822 Mettmann (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING WATER-FREE DETERGENT MIXTURES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WASSERFREIER DETERGENSGEMISCHE (57) Abstract <p>Water-free detergent mixtures may be obtained by reacting secondary or tertiary amines with alkylating agents, in a per se known manner, in the presence of fatty alcohol polyglycol ethers with a HLB value in a range from 6 to 12, but without adding water or organic solvents. These products are suitable for preparing surface-active agents.</p> (57) Zusammenfassung <p>Wasserfreie Detergengemische lassen sich erhalten, indem man sekundäre oder tertiäre Amine in Gegenwart von Fettalkoholpolyglycolethern mit einem HLB-Wert im Bereich von 6 bis 12, jedoch ohne Zusatz von Wasser oder organischen Lösungsmitteln in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln umsetzt. Die Produkte eignen sich zur Herstellung oberflächenaktiver Mittel.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LE	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung wasserfreier Detergensgemische

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserfreier Detergensgemische, bei dem man Amine in Gegenwart von nichtionischen Tensiden alkyliert, die Verfahrensprodukte sowie deren Verwendung in oberflächenaktiven Mitteln.

Stand der Technik

Amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind ausgesprochen hautverträglich und weisen ausgezeichnete Reinigungseigenschaften auf. Sie eignen sich daher in besonderer Weise zur Konfektionierung einer Vielzahl von oberflächenaktiven Produkten. Zu ihrer Herstellung geht man im einfachsten Fall von sekundären oder tertiären Aminen aus, die mit Natriumchloracetat zu Alkylbetainen umgesetzt werden. Die Umsetzung von Fettsäureamidoaminen oder Imidazolinen mit Natriumchloracetat führt zur Bildung von amphoteren Tensiden vom Typ der Glycinate, wird als Alkylierungsmittel Acrylsäureester eingesetzt, bilden sich Aminopropionate. Verbindungen der genannten Art sind in einer Vielzahl von Übersichtsartikeln

- 2 -

beschrieben, von denen an dieser Stelle nur Parf.Cosm.Arom. 70, 67 (1986), HAPPI, 70, (Nov.1986) und Soap Cosm.Chem.Spec. 46, (Apr.1990) genannt sein sollen.

Ein besonderes Anliegen bei der Herstellung der amphoteren bzw. zwitterionischen Tenside besteht darin, möglichst hochkonzentrierte, jedoch fließfähige Produkte herzustellen, um auf diesem Wege Transport- und Lagerkosten zu minimieren. Des weiteren ist es erforderlich, die an sich ausgezeichnete Hautverträglichkeit der Produkte nicht durch Spuren an nicht umgesetzten Alkylierungsmittel zu beeinträchtigen und eine Phasentrennung infolge eines zu hohen Elektrolytgehaltes zu vermeiden.

In der Vergangenheit hat es nicht an Vorschlägen gemangelt, eines oder mehrere der genannten Probleme zu lösen. So ist aus der DE-A 29 26 479 (Goldschmidt) ein Verfahren zur Herstellung von Alkylamidobetainen bekannt, bei dem man den Restgehalt an Alkylierungsmittel minimiert, indem man die Reaktion bei einem pH-Wert von 7,5 bis 10,5 durchführt. In die gleiche Richtung weist die Lehre der DE-A 20 63 424 (Rewo), die die pH-Regulierung für die Alkylierung von Imidazolen beschreibt.

Gemäß der DE-A1 40 40 887 (Goldschmidt) wird zur Herstellung von fließfähigen wäßrigen Betaindispersionen vorgeschlagen, die Quaternierung in wäßriger oder alkoholischer Lösung unter Zusatz anionischer Tenside durchzuführen. Aus der GB-A 20 22 125 ist ferner bekannt, daß sich C_{12/14}-Kokosalkyldimethylamin in Gegenwart einer wäßrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat mit Natriumchloracetat alkylieren läßt. In beiden Schrif-

- 3 -

ten wird jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Anwesenheit von Wasser während der Alkylierung unbedingt erforderlich ist, da andernfalls nicht mehr fließfähige Produkte mit einer lamellaren Flüssigkristallstruktur entstehen würden. Nach den genannten Verfahren können somit zwar hochkonzentrierte, jedoch keine wasserfreien Tensidpasten erhalten werden.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von fließ- und pumpfähigen Betainen mit einem Aktivsubstanzzgehalt von mindestens 70 Gew.-% ist aus der EP-B1 0 243 619 (Goldschmidt) bekannt. Hierin wird vorgeschlagen, als Ausgangsstoffe ausschließlich solche Amidoamine einzusetzen, die einen Schmelzpunkt von maximal 30°C aufweisen und die Quaternierung mit Kalium- bzw. Ammoniumchloracetat in einem organischen Lösungsmittel, das höchstens 20 Gew.-% Wasser enthalten darf, durchzuführen. Für eine technische Realisierung kommt ein solches Verfahren indes wohl kaum in Betracht, da die erforderliche Abtrennung des Lösungsmittels vom Wertprodukt nach Abschluß der Alkylierung mit einem erheblichen technischen Aufwand verbunden wäre.

Aus der EP-B1 0 302 329 (Goldschmidt) ist ferner bekannt, daß sich fließfähige Betainpasten mit einem Gehalt von ca. 40 Gew.-% herstellen lassen, indem man die nach konventionellen Quaternierungsverfahren erhaltenen wäßrigen Betainlösungen auf den gewünschten Wassergehalt eindampft und den pH-Wert anschließend durch Zugabe von Mineralsäure auf 1 bis 4,5 einstellt.

- 4 -

In der EP-A2 0 353 580 (Goldschmidt) wird vorgeschlagen, konzentrierte, fließfähige wäßrige, gegebenenfalls niedere aliphatische Alkohole enthaltende Lösungen von Betainen herzustellen, in dem man die Quaternierung in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung unter Zusatz einer solchen Menge nichtionischer Tenside durchführt, daß die resultierende Lösung einen Niotensidgehalt von vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-% aufweisen. Als geeignete nichtionische Tenside kommen hierbei vor allem Fettsäurepolyethylenoxidester in Betracht. Als weitere geeignete - jedoch ausdrücklich nicht bevorzugte - Tenside werden Fettalkoholalkoxylate mit einem HLB-Wert im Bereich von 14 bis 20 genannt. Die Lehre dieser Druckschrift geht jedoch dahin, die Quaternierung in Gegenwart von Wasser und/oder Alkoholen - vorzugsweise Ethanol - durchzuführen und zur Viskositätserniedrigung den Betainen vor der Quaternierung, vorzugsweise jedoch im Anschluß daran, äußerst hydrophile nichtionische Tenside, beispielsweise Polysorbate mit 120 Ethylenoxid-Einheiten, zuzusetzen. Auch nach diesem Verfahren lassen sich somit keine wasserfreien Produkte herstellen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß zwangsläufig Compounds von Betainen und äußerst hydrophilen nichtionischen Tensiden erhalten werden, wobei letztere aufgrund ihrer mangelnden Schaumentwicklung für kosmetische Produkte oder Geschirrspülmittel wenig geeignet sind.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, amphotere Tenside in wasserfreier Form zur Verfügung zu stellen und dabei die Nachteile des Stands der Technik zu vermeiden.

- 5 -

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung wasserfreier Detergensgemische, bei dem man sekundäre oder tertiäre Amine in Gegenwart von Fettalkoholpolyglycolethern mit einem HLB-Wert im Bereich von 6 bis 12, jedoch ohne Zusatz von Wasser oder weiteren Lösungsmitteln in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln umsetzt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich vergleichsweise hydrophobe Fettalkoholpolyglycolether mit einem HLB-Wert im Bereich von 6 bis 12 in besonderer Weise als Lösungsmittel für die Quaternierung von sekundären bzw. tertiären Aminen eignen, so daß der Einsatz von Wasser, Alkoholen oder anderen organischen Lösungsmitteln an dieser Stelle vermieden wird. Gleichzeitig werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erstmals vollständig wasserfreie Detergensmischungen mit einem hohen Gehalt an amphoteren bzw. zwitterionischen Tensiden zugänglich. Die Erfindung schließt ferner die im Hinblick auf die EP-A2 0 353 580 nicht naheliegende Erkenntnis ein, daß die aus der Alkylierung resultierenden Betainverbindungen gerade mit den ausgewählten, vergleichsweise hydrophoben nichtionischen Tensiden praktisch unabhängig vom Molenbruch Mischmicellen, jedoch keine hochviskosen flüssigkristallinen Phasen bilden. Die wasserfreien Detergensgemische sind daher überraschenderweise niedrigviskos und stabil, d. h. es wird weder eine Phasentrennung, noch die Abscheidung von anorganischen Salzen beobachtet.

Amine

Als Aminkomponenten kommen sekundäre, insbesondere tertiäre Amine in Betracht. Geeignete Ausgangsstoffe sind beispielsweise Di-, vorzugsweise Trialkylamine der Formel (I),



in der R^1 für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R^3 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

Typische Beispiele sind Hexylmethyamin, Hexyldimethyamin, Octyldimethyamin, Decyldimethyamin, Dodecylmethyamin, Dodecyldimethyamin, Dodecylethylmethyamin, $\text{C}_{12/14}$ -Kokosalkyldimethyamin, Myristyldimethyamin, Cetyldimethyamin, Stearyldimethyamin, Stearylethylmethyamin, Oleyldimethyamin, $\text{C}_{16/18}$ -Talgalkyldimethyamin sowie deren technische Gemische.

Als weitere Einsatzstoffe kommen auch Amidoamine der Formel (II) in Betracht,



in der R^4CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, n für 0

- 7 -

oder Zahlen von 1 bis 3 steht und R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Amidoamine stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen Chemie erhalten werden können. Ein Verfahren zu ihrer Herstellung besteht beispielsweise darin, Fettsäuren mit Diaminen zu amidieren. Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoelsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, mit N,N-Dimethylaminoethylamin, N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diethylaminoethylamin und N,N-Diethylaminopropylamin. Bevorzugt ist der Einsatz von C_{12/14}-Kokosfettsäure-N,N-dimethylaminopropylamid.

Weiterhin kommen als geeignete Amine Imidazoline der Formel (III) in Betracht,



- 8 -

in der R^5CO und R^6CO unabhängig voneinander für aliphatische Acylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen stehen.

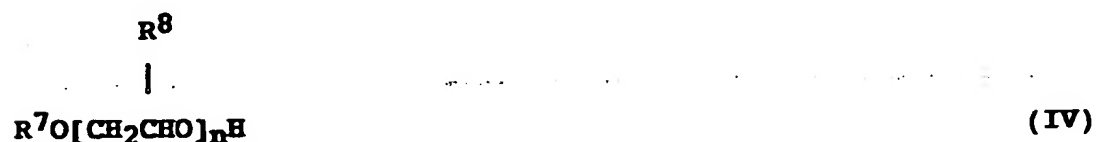
Auch bei diesen Substanzen handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise durch cyclisierende Kondensation von 2 Mol Fettsäure mit Ethylendiamin erhalten werden können.

Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte der oben genannten Fettsäuren mit Ethylendiamin, vorzugsweise Imidazoline auf Basis von Laurinsäure oder wiederum $C_{12/14}$ -Kokosfettsäure.

Fettalkoholpolyglycolether

Bei den im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzenden Fettalkoholpolyglycolether handelt es sich um vergleichsweise hydrophobe Substanzen, die einen HLB-Wert im Bereich von 6 bis 14, vorzugsweise 8 bis 11 aufweisen.

Die Fettalkoholpolyglycolether folgen der Formel (IV),



in der R^7 für einen Alkylrest mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, R^8 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und n für Zahlen von 1 bis 10 steht.

- 9 -

Typische Beispiele stellen Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 10 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol oder insbesondere C_{12/14}-Kokosfettalkohol dar. Vorzugsweise werden Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 0 bis 2 Mol Propylenoxid und 3 bis 8 Mol Ethylenoxid an Octanol oder C_{12/14}-Kokosfettalkohol eingesetzt. Die Addukte können eine konventionelle, breite Homologenverteilung und daher noch einen Restgehalt an freiem Fettalkohol aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch Fettalkoholpolyglycolether mit einer eingengten Homologenverteilung, sogenannte "narrow-range ethoxylates (NRE)", eingesetzt, die praktisch frei von Fettalkohol sind und in den erfindungsgemäßen Detergensgemischen eine besonders niedrige Endviskosität bewirken.

Die Amine und die Fettalkoholpolyglycolether können im molaren Verhältnis von 2 : 1 bis 1 : 2 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der resultierenden Detergensgemische hat sich jedoch ein molares Einsatzverhältnis von 1,8 : 1 bis 1 : 1,2 als optimal erwiesen.

Alkylierungsmittel

Als Alkylierungsmittel können Halogencarbonsäuren bzw. deren Alkalisalze oder Ester eingesetzt werden. Aus Gründen der leichten Verfügbarkeit ist der Einsatz von Natriumchloracetat bevorzugt. Die Amine und die Halogencarbonsäuren bzw. deren

- 10 -

Salze können im molaren Verhältnis von 1 : 1,0 bis 1 : 1,2, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 1,15 eingesetzt werden.

Quaternierung

Die Quaternierung bzw. Betainisierung der Amine kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Im Gegensatz zu den Verfahren des Stands der Technik ist die Anwesenheit eines weiteren Lösungsmittels, insbesondere Wasser, ausdrücklich nicht erforderlich und unerwünscht, da ansonsten keine wasserfreien Produkte erhalten würden. Üblicherweise wird die Alkylierung bei Temperaturen im Bereich von 70 bis 98°C durchgeführt und ist innerhalb von 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 7 h beendet.

Im Hinblick auf eine möglichst vollständige Abreaktion des Alkylierungsmittels hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Reaktion bei einem pH-Wert von 6 bis 10, vorzugsweise 7 bis 8,5 zu führen. Eine weitere Möglichkeit zur Minimierung des Restgehaltes an Alkylierungsmittel besteht ferner darin, der Reaktionsmischung nach Beendigung der Alkylierung einen definierten Überschuß an Aminosäuren, insbesondere Glycin zuzusetzen, wie dies in der DE-A1 39 39 264 (Henkel) beschrieben wird.

Die Erfindung schließt als weitere Erkenntnis ein, daß die Abwesenheit von Wasser während der Alkylierung die als Konkurrenzreaktion ablaufende Alkylierung des Polyglycolethers auf ein Minimum reduziert. Dementsprechend liegt der Gehalt an Ethercarbonsäuren in den nach dem erfindungsgemäßen

- 11 -

Verfahren erhältlichen Produkten überraschenderweise sicher unter 1 Gew.-%.

Wasserfreie Detergensgemische

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft wasserfreie Detergensgemische, dadurch erhältlich, daß man sekundäre oder tertiäre Amine ohne Zusatz von Wasser oder organischen Lösungsmitteln, jedoch in Gegenwart von Fettalkoholpolyglycol-ethern mit einem HLB-Wert im Bereich von 6 bis 12 in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln umsetzt.

Die erfindungsgemäßen Detergensgemische sind stabil, d. h., auch bei längerer Lagerung ist weder eine Entmischung noch eine Salzabscheidung zu beobachten. Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, daß die Gemische gegenüber mikrobiellen Befall ausreichend stabilisiert sind, so daß der Zusatz typischer Konservierungsmittel nicht erforderlich ist. Dies macht die Compounds insbesondere für kosmetische Produkte interessant.

Die Detergensgemische besitzen eine ausgezeichnete Reinigungsleistung und ein gutes Schaumvermögen. Sie können als Compounds in den Handel gebracht und vor Ort zu einer Rezeptur verarbeitet oder auch direkt zusammen mit anderen Tensiden und Inhaltsstoffen konfektioniert werden.

Compounds der Zusammensetzung

30 bis 70 Gew.-% Betain,

- 12 -

20 bis 50 Gew.-% Fettalkoholpolyglycolether und
0 bis 10 Gew.-% Salz,

wie sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind, erweisen sich als niedrig viskos, besitzen ein ausgezeichnetes Reinigungs- und Schaumvermögen auf, sind dermatologisch gut verträglich, biologisch leicht abbaubar und lassen sich durch Zusatz von maximal 15 Gew.-% Wasser - bezogen auf die Gesamtmischung - beispielsweise zu einem hervorragenden Handgeschirrspülmittel konfektionieren.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Detergensgemische sind lagerstabil und niedrigviskos. Da sie als wasserfreie Produkte anfallen, nehmen sie wenig Raum bei Lagerung und Transport ein. Sie weisen ausgezeichnete Detergenseigenschaften und eine hohe dermatologische Verträglichkeit auf; zudem sind sie vollständig biologisch abbaubar.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen wasserfreien Detergensgemische zur Herstellung oberflächenaktiver Mittel, als da sind: Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel sowie Produkte zur Haar- und Körperpflege. Die Detergensgemische können als solche oder aber nach Verdünnung mit Wasser eingesetzt werden und dann in Mengen von 1 bis 90, vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein.

- 13 -

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

BeispieleBeispiel 1:

**C_{12/14}-Kokosfettsäureamidopropyl-N,N-dimethylaminobetain/
C_{12/14}-Kokosfettalkohol-8 EO (HLB-Wert: 11)**

In einem 1-m³-Rührkessel mit Dampfheizung wurden 368 kg (665 mol) eines Anlagerungsproduktes von durchschnittlich 8 mol Ethylenoxid an einen technischen C_{12/14}-Kokosfettalkohol (Dehydol(R) LS8, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) vorgelegt, auf 85°C erhitzt und unter Rühren mit 158 kg (1350 mol) Natriumchloracetat versetzt. Innerhalb von 1 h wurden 409 kg (1196 mol) gehärtetes C_{12/14}-Kokosfettsäureamidopropyl-N,N-dimethylamin zugesetzt und die Mischung bei 90°C gehalten, wobei der pH-Wert auf 7 bis 8,5 eingestellt wurde. Nach Beendigung der Zugabe ließ man 5 h weiterreagieren, bis die Aminzahl den Wert 7 erreicht hatte und nicht weiter abnahm.

Zusammensetzung der resultierenden Paste:

59 Gew.-% Betain

39 Gew.-% Fettalkoholpolyglycolether

2 Gew.-% Salz

Beispiel 2:

**C_{12/14}-Kokosfettsäureamidopropyl-N,N-dimethylaminobetain/
C_{12/14}-Kokosfettalkohol-3 EO (HLB-Wert 8)**

In einem 1-m³-Rührkessel mit Dampfheizung wurden 309 kg (928 mol) eines Anlagerungsproduktes von durchschnittlich 3 mol Ethylenoxid an einen technischen C_{12/14}-Kokosfettalkohol (Dehydol(R) LS3, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) vorgelegt, auf 85°C erhitzt und unter Rühren mit 108 kg (923 mol) Natriumchloracetat versetzt. Innerhalb von 1 h wurden 280 kg (819 mol) gehärtetes C_{12/14}-Kokosfettsäureamidopropyl-N,N-dimethylamin zugesetzt und die Mischung bei 90°C gehalten, wobei der pH-Wert auf 7 bis 8,5 eingestellt wurde. Nach Beendigung der Zugabe ließ man 6 h weiterreagieren, bis die Aminzahl den Wert 6,2 erreicht hatte und nicht weiter abnahm.

Zusammensetzung der resultierenden Paste:

54 Gew.-% Betain

44 Gew.-% Fettalkoholpolyglycolether

2 Gew.-% Salz

Beispiel 3:

**C_{12/14}-Kokosfettsäureamidopropyl-N,N-dimethylaminobetain/
C_{12/14}-Kokosfettalkohol-8 EO (HLB-Wert: 11)**

In einem 1-m³-Rührkessel mit Dampfheizung wurden 523 kg (946 mol) eines Anlagerungsproduktes von durchschnittlich 8 mol Ethylenoxid an einen technischen C_{12/14}-Kokosfettalkohol (Dehydol(R) LS3, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) vorgelegt, auf 85°C erhitzt und unter Rühren mit 409 kg (1196 mol) gehärtetes C_{12/14}-Kokosfettsäureamidopropyl-N,N-dimethylamin versetzt. Innerhalb von 20 min wurden 143 kg (1222 mol) Natriumchloracetat zugesetzt und die Mischung bei 90°C gehalten, wobei der pH-Wert auf 7 bis 8,5 eingestellt wurde. Nach Beendigung der Zugabe ließ man 3 h weiterreagieren, bis die Aminzahl den Wert 6,3 erreicht hatte und nicht weiter abnahm.

Zusammensetzung der resultierenden Paste:

51 Gew.-% Betain

47 Gew.-% Fettalkoholpolyglycoether

2 Gew.-% Salz

- 17 -

Beispiel 4:

**C_{12/14}-Kokosfettsäureamidopropyl-N,N-dimethylaminobetain/
C₈-Kokosfettalkohol-1,5 PO,6 EO (HLB-Wert: 10,5)**

In einem 1-m³-Rührkessel mit Dampfheizung wurden 448 kg (950 mol) eines Anlagerungsproduktes von durchschnittlich 1,5 mol Propylenoxid und 6 mol Ethylenoxid an Octanol vorgelegt, auf 85°C erhitzt und unter Rühren mit 409 kg (1196 mol) gehärtetes C_{12/14}-Kokosfettsäureamidopropyl-N,N-dimethylamin versetzt. Innerhalb von 20 min wurden 143 kg (1222 mol) Natriumchloracetat zugesetzt und die Mischung bei 90°C gehalten, wobei der pH-Wert auf 7 bis 8,5 eingestellt wurde. Nach Beendigung der Zugabe ließ man 3 h weiterreagieren, bis die Aminzahl den Wert 6,1 erreicht hatte und nicht weiter abnahm.

Zusammensetzung der resultierenden Paste:

52 Gew.-% Betain

46 Gew.-% Fettalkoholpolyglycolether

2 Gew.-% Salz

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wasserfreier Detergensgemische, bei dem man sekundäre oder tertiäre Amine in Gegenwart von Fettalkoholpolyglycolethern mit einem HLB-Wert im Bereich von 6 bis 12, jedoch ohne Zusatz von Wasser oder organischen Lösungsmitteln in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man sekundäre oder tertiäre Amine der Formel (I) einsetzt,



in der R^1 für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R^3 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Amidoamine der Formel (II) einsetzt,



in der R^4CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen,

- 19 -

n für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 steht und R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Imidazoline der Formel (III) einsetzt,



in der $R^5\text{CO}$ und $R^6\text{CO}$ unabhängig voneinander für aliphatische Acylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen stehen.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettalkoholpolyglycolether mit einem HLB-Wert im Bereich von 8 bis 11 einsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettalkoholpolyglycolether der Formel (IV) einsetzt,



- 20 -

in der R^7 für einen Alkylrest mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, R^8 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und n für Zahlen von 1 bis 10 steht.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Amine und die Fettalkoholpolyglycolether im molaren Verhältnis von 2 : 1 bis 1 : 2 einsetzt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylierungsmittel Halogencarbonsäuren bzw. deren Alkalisalze oder Ester einsetzt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Amine und die Halogencarbonsäuren bzw. deren Salze im molaren Verhältnis von 1 : 1,0 bis 1 : 1,2 einsetzt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkylierung bei Temperaturen im Bereich von 70 bis 98°C durchführt.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkylierung über einen Zeitraum von 1 bis 10 h durchführt.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkylierung bei einem pH-Wert von 6 bis 10 durchführt.

- 21 -

13. Wasserfreie Detergensgemische, dadurch erhältlich, daß man sekundäre oder tertiäre Amine in Gegenwart von Fettalkoholpolyglycolethern mit einem HLB-Wert im Bereich von 6 bis 12, jedoch ohne Zusatz von Wasser oder organischen Lösungsmitteln in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln umsetzt.
14. Verwendung von wasserfreien Detergensgemischen nach dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12 zur Herstellung oberflächenaktiver Mittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No
PCT/EP 94/00392

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C07C227/08 C07C231/12 C07C229/12 C07C233/36 C07C69/003
C11D1/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C07C C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 353 580 (TH. GOLDSCHMIDT AG) 7 February 1990 cited in the application see claims; examples ---	1-14
A	EP,A,0 243 619 (TH. GOLDSCHMIDT AG) 4 November 1987 cited in the application see claims; examples ---	1-14
P,A	DE,A,42 07 386 (TH. GOLDSCHMIDT AG) 5 August 1993 see claims; examples -----	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June 1994

Date of mailing of the international search report

21. 06. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Helps, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/00392

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0353580	07-02-90	DE-C- 3826654 ES-T- 2045290 JP-A- 2091050	31-01-91 16-01-94 30-03-90
EP-A-0243619	04-11-87	DE-C- 3613944 US-A- 4832871	13-08-87 23-05-89
DE-A-4207386	05-08-93	EP-A- 0560114 JP-A- 6049435	15-09-93 22-02-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT, 94/00392

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 5 C07C227/08 C07C231/12 C07C229/12 C07C233/36 C07C69/003
C11D1/94

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C07C C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 353 580 (TH. GOLDSCHMIDT AG) 7. Februar 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-14
A	EP,A,0 243 619 (TH. GOLDSCHMIDT AG) 4. November 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-14
P,A	DE,A,42 07 386 (TH. GOLDSCHMIDT AG) 5. August 1993 siehe Ansprüche; Beispiele -----	1-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Juni 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21. 06. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Helps, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. des Aktenzeichen

PCT/EP 94/00392

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0353580	07-02-90	DE-C- 3826654 ES-T- 2045290 JP-A- 2091050	31-01-91 16-01-94 30-03-90
EP-A-0243619	04-11-87	DE-C- 3613944 US-A- 4832871	13-08-87 23-05-89
DE-A-4207386	05-08-93	EP-A- 0560114 JP-A- 6049435	15-09-93 22-02-94